

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068154

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 2000-175265 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.2000 (72)Inventor : ICHIHASHI AKIRA
OSHITA RYUJI
FUJITANI SHIN

(30)Priority

Priority number : 11179789 Priority date : 25.06.1999 Priority country : JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with high storage characteristics in charged state by preventing decomposition of an electrolyte by a positive electrode active material or a negative electrode active material even if the battery is stored in charged state.

SOLUTION: At least one of an imide base lithium salt represented by $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ and a methide base lithium salt represented by $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$ is used as a solute of an electrolyte of a lithium secondary battery. An additive comprising a fluoride, a phosphorus compound, or both of them is added to the electrolyte. By adding the additive comprising the fluoride, the phosphorus compound or both of them to the electrolyte, decomposition of the electrolyte can be prevented even if a battery is stored in charged state, and the charged storage characteristics are enhanced. In the above formulas, m, n, p, q, and r are an integer of 1-4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68154

(P2001-68154A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマート* (参考)

A 5 H 0 2 9

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-175265 (P2000-175265)

(22) 出願日 平成12年6月12日 (2000.6.12)

(31) 優先権主張番号 特願平11-179789

(32) 優先日 平成11年6月25日 (1999.6.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 市橋 明

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

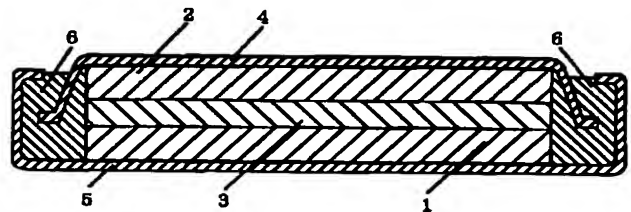
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充電状態で保存しても電解質が正極活物質あるいは負極活物質により分解されないようにして、充電保存特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の電解質は $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$) で表されるイミド系リチウム塩あるいは $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$) ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) で表されるメチド系リチウム塩の少なくとも一方が電解質の溶質として用いられている。この電解質にはフッ化物、リン化合物あるいはその両方からなる添加剤が添加されている。フッ化物、リン化合物あるいはその両方からなる添加剤が電解質に添加されていると、充電状態で保存しても電解質が分解されることが防止でき、充電保存性が向上する。なお、上記の m 、 n 、 p 、 q および r は各々独立した1~4の整数である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの挿入・脱離が可能な正極と、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極と、電解質とを備えたリチウム二次電池であって、

前記電解質は $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 m および n は各々独立した 1~4 の整数) で表されるイミド系リチウム塩あるいは $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 p 、 q および r は各々独立した 1~4 の整数) で表されるメチド系リチウム塩の少なくとも一方が前記電解質の溶質として用いられ、

前記電解質にフッ化物あるいはリン化合物からなる添加剤の少なくとも一方が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記フッ化物からなる添加剤として、 AgF 、 CoF_2 、 CoF_3 、 CuF 、 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 LiF 、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 および ZrF_4 から選択された少なくとも 1 種が用いられ、前記リン化合物からなる添加剤として、 LiPO_3 および Li_3PO_4 から選択された少なくとも 1 種が用いられたことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記電解質の添加剤として前記フッ化物および前記リン化合物の両方が用いられたことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記添加剤の添加量は前記電解質に対して 0.01~5 質量%であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記電解質はポリマーでゲル化されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な正極と、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な負極と、電解質とを備えたリチウム二次電池に係り、特に、溶質としてリチウム塩を溶解した電解質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池としてリチウム二次電池が実用化されるようになり、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられるようになった。この種のリチウム二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料あるいはリチウム金属もしくはリチウム合金を用い、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物を用い、有機溶媒に溶質としてリチウム塩を溶解した電解質を用いて

構成される電池である。

【0003】 このようなリチウム二次電池に用いられる電解質の溶媒として、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の単体、あるいは二成分以上の混合溶媒が使用されている。また、この溶媒に溶解される溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この種のリチウム二次電池にあつては、高電圧に起因して負極と電解質とが反応して、電解質、特に溶媒が分解されて劣化し、サイクル特性、充電保存特性が悪いという問題が生じた。このため、例えば、特開平 7-85888 号公報において、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒を 10~80 体積%と、ジエトキシエタン、鎖状カーボネートおよびアセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種以上の溶媒を 20~90 体積%とを混合した混合溶媒に溶質として $\text{Li}(\text{C}_n\text{X}_{2n+1}\text{Y})_2\text{N}$ (X はハロゲン、 n は 1~4 の整数、 Y は CO 基または SO_2 基を示す) で表されるイミド系リチウム塩を 0.1~3 モル/リットル溶解した組成を有する電解質を用いることが提案された。これによりサイクル特性は改善された。

【0005】 しかしながら、イミド系リチウム塩を電解質の溶質として添加しても、この電解質は直接正極および負極に接しているため、正極活物質あるいは負極活物質により電解質の溶媒が分解されて、充電保存特性が悪いという問題が生じた。そこで、本発明は上記課題を解消するためになされたものであって、充電状態で保存しても電解質が正極活物質あるいは負極活物質により分解されないようにして、充電保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 上記課題を解決するために、本発明のリチウム二次電池においては、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 m および n は各々独立した 1~4 の整数) で表されるイミド系リチウム塩あるいは $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 p 、 q および r は各々独立した 1~4 の整数) で表されるメチド系リチウム塩の少なくとも一方が電解質の溶質として用いられ、この電解質にフッ化物あるいはリン化合物からなる添加剤の少なくとも一方が添

加されている。

【0007】このようなイミド系リチウム塩あるいはメチド系リチウム塩の少なくとも一方が溶質として用いられた電解質に、フッ化物あるいはリン化合物からなる添加剤の少なくとも一方が添加されていると、添加剤が正極あるいは負極の表面に保護膜を形成するため、この保護膜により電解質が直接、正極あるいは負極と接触することが防止できるようになる。この結果、リチウム二次電池を充電状態で保存しても電解質が分解されるのを防止でき、充電保存特性が向上する。

【0008】また、添加剤として用いられるフッ化物としては、 AgF 、 CoF_2 、 CoF_3 、 CuF 、 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 LiF 、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 および ZrF_4 から選択された少なくとも1種を用いるのが好ましく、リン化合物としては、 LiPO_3 および Li_3PO_4 から選択された少なくとも1種を用いるのが好ましい。そして、より好ましくは、 AgF 、 CoF_2 、 CoF_3 、 CuF 、 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 LiF 、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 および ZrF_4 から選択された少なくとも1種と、 LiPO_3 および Li_3PO_4 から選択された少なくとも1種との混合添加物とするのがよい。

【0009】そして、添加剤の添加量が多くなると正極あるいは負極の表面に形成される保護膜が厚くなって充電保存特性が低下し、添加剤の添加量が少なくなると正極あるいは負極の表面に十分な保護膜が形成されなくなるため、これらの添加剤の添加量は電解質に対して0.001~10質量%とすることが望ましく、好ましくは0.01~5質量%とするのがよい。さらに、ポリマーでゲル化された電解質に上記の如き添加剤を添加すると、充電保存特性向上効果が発揮されるため、このような添加剤はポリマーでゲル化された電解質に用いるのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池の実施の形態を説明する。

1. 電解質（電解液）の調製

(1) 実施例1

まず、エチレンカーボネート（EC：以下、単にECという）とジエチルカーボネート（DEC：以下、単にDECという）とを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液（電解質）を調製した。この電解液に添加剤としてフッ化リチウム（ LiF ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例1の電解液aを調製した。なお、溶質として用いられたイミド系リチウム塩である $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ は、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ と表された場合の $m=1$ 、 $n=1$ に相当

し、以下では $(m, n) = (1, 1)$ と表す。

【0011】(2) 実施例2

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてフッ化リチウム（ LiF ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例2の電解液bを調製した。なお、溶質として用いられたイミド系リチウム塩である $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ は、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ と表された場合の $(m, n) = (2, 2)$ に相当する。

【0012】(3) 実施例3

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてフッ化リチウム（ LiF ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例3の電解液cを調製した。なお、溶質として用いられたイミド系リチウム塩である $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ は、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ と表された場合の $(m, n) = (1, 4)$ に相当する。

【0013】(4) 実施例4

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてリン酸三リチウム（ Li_3PO_4 ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例4の電解液dを調製した。

【0014】(5) 実施例5

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてリン酸三リチウム（ Li_3PO_4 ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例5の電解液eを調製した。

【0015】(6) 実施例6

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてリン酸三リチウム（ Li_3PO_4 ）を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例6の電解液fを調製した。

【0016】(7) 実施例7

ECとDECとを体積比で40：60となるように混合した混合溶媒に、メチド系リチウム塩として $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ を1.0モル／リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてフッ化リチウム

(LiF)を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例7の電解液gを調製した。なお、溶質として用いられたメチド系リチウム塩であるLiC(CF₃SO₂)₃は、LiC(C_pF_{2p+1}SO₂)(C_qF_{2q+1}SO₂)(C_rF_{2r+1}SO₂)と表わした場合のp=1, q=1, r=1、即ち、(p, q, r)=(1, 1, 1)に相当する。

【0017】(8) 実施例8

ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒に、メチド系リチウム塩としてLiC(CF₃SO₂)₃を1.0モル/リットル溶解して電解液を調製した。この電解液に添加剤としてリン酸三リチウム(Li₃PO₄)を電解液に対して1質量%だけ添加し、混合して実施例8の電解液hを調製した。

【0018】(9) 比較例1

ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩としてLiN(CF₃SO₂)₂を1.0モル/リットル溶解し、添加剤を添加することなく混合して比較例1の電解液xを調製した。

【0019】(10) 比較例2

ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩としてLiN(C₂F₅SO₂)₂を1.0モル/リットル溶解し、添加剤を添加することなく混合して比較例2の電解液yを調製した。

【0020】(11) 比較例3

ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒に、イミド系リチウム塩としてLiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)を1.0モル/リットル溶解し、添加剤を添加することなく混合して比較例3の電解液zを調製した。

【0021】(12) 比較例4

ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒に、メチド系リチウム塩としてLiC(CF₃SO₂)₃を1.0モル/リットル溶解し、添加剤を添加することなく混合して比較例4の電解液wを調製した。

【0022】なお、上述した各実施例および比較例においては、ECとDECとを体積比で40:60となるように混合した混合溶媒を用いる例について説明したが、電解質の溶媒としては、ECおよびDEC以外にも、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、スルホラン(SL)、ビニレンカーボネート(VC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン(EME)等の単体、あるいはこれらの二成分以上の混合溶媒を選択して用いても良い。

【0023】2. 正極の作製

正極活物質としてのリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO₂)粉末90質量部と、人造黒鉛、アセチレンブラック、グラファイト等の炭素系導電剤5質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5質量部とを混合して、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液にしてスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード等を用いて、正極集電体(例えば、アルミニウム箔)の片面に均一に塗布して、活物質層を塗布した正極板を形成した。この後、130℃で2時間熱処理して、スラリー作製に必要であった有機溶剤を除去した後、ロールプレス機により圧延して、正極板1(図1参照)を作製した。なお、正極活物質として、LiCoO₂に代えて、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、リチウム含有MnO₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O₂などのリチウム含有遷移金属酸化物を用いてもよい。

【0024】3. 負極の作製

負極活物質としての天然黒鉛(d=3.35Å)粉末が95質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが5質量部となるよう混合した後、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液にしてスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード等を用いて負極集電体(例えば、銅箔)の片面に均一に塗布して、活物質層を塗布した負極板を形成した。この後、130℃で2時間熱処理して炭素材料からなる負極2(図1参照)を作製した。なお、炭素材料としては、天然黒鉛に代えて、人造黒鉛、コークス、有機物焼成体などを用いてもよい。

【0025】4. リチウム二次電池の作製

【0025】4. リチウム二次電池の作製例を図1に基づいて説明する。上述のようにして作製した負極2を、周端縁に絶縁パッキング6を配設した断面形状がコの字状の負極缶(例えば、フェライト系ステンレス鋼よりなる)4の内底面に負極集電体が密着するように固定した。一方、上述のようにして作製した正極1を、断面形状が逆コの字状の正極缶(例えば、ステンレス鋼よりなる)5の内底面に正極集電体が密着するように固定した。これらの負極2と正極1との間に、上述のようにして調製した実施例1~8の電解液a~hおよび比較例1~4の電解液x, y, z, wを含浸したポリオレフィン系樹脂からなる微多孔膜、好適にはポリプロピレン製微多孔膜(セパレータ)3を介在させて重ね合わせた。

【0026】この後、正極缶5の周端縁を絶縁パッキング6の方にカシメて液密に封口し、定格容量が8mAhのリチウム二次電池A~HおよびX, Y, Z, Wを作製した。なお、電池Aは実施例1の電解液aを注入したものであり、電池Bは実施例2の電解液bを注入したものであり、電池Cは実施例3の電解液cを注入したものであり、電池Dは実施例4の電解液dを注入したものであり、電池Eは実施例5の電解液eを注入したものであ

り、電池Fは実施例6の電解液fを注入したものであり、電池Gは実施例7の電解液gを注入したものであり、電池Hは実施例8の電解液hを注入したものである。また、電池Xは比較例1の電解液xを注入したものであり、電池Yは比較例2の電解液yを注入したものであり、電池Zは比較例3の電解液zを注入したものであり、電池Wは比較例4の電解液wを注入したものである。

【0027】5. 充放電サイクル試験

上述のように作製した各電池A～HおよびX, Y, Z, Wを室温(25℃)にて、1mAの充電々流で4. 1V

になるまで定電流充電した後、1mAの放電々流で2. 5Vになるまで定電流放電して、初期放電容量を求めた。ついで、これらの各電池A～HおよびX, Y, Z, Wを1mAの充電々流で4. 1Vになるまで定電流充電した後、60℃の温度で10日間保存した後、1mAの放電々流で2. 5Vになるまで定電流放電して、高温保存後の放電容量を求めた。ついで、初期放電容量に対する高温保存後の放電容量の割合を容量残存率として算出すると下記の表1に示すような結果となった。

【0028】

【表1】

電池種類	溶媒 ; EC : DEC = 40 : 60	添加剤 (1質量%)	容量残存率 (%)
A	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	LiF	71
B	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	LiF	76
C	LiN(CF ₃ SO ₂)(C ₄ F ₉ SO ₂)	LiF	74
D	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	Li ₃ PO ₄	70
E	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	Li ₃ PO ₄	77
F	LiN(CF ₃ SO ₂)(C ₄ F ₉ SO ₂)	Li ₃ PO ₄	73
G	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	LiF	70
H	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	Li ₃ PO ₄	69
X	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	なし	35
Y	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	なし	42
Z	LiN(CF ₃ SO ₂)(C ₄ F ₉ SO ₂)	なし	40
W	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	なし	34

【0029】上記表1より明らかなように、イミド系リチウム塩あるいはメチド系リチウム塩を溶質とした電解液にLiFなどのフッ化物あるいはLi₃PO₄などのリン化合物が無添加の電池X, Y, X, Wの容量残存率は34%～42%と低いのに対し、イミド系リチウム塩あるいはメチド系リチウム塩を溶質とした電解液にLiFなどのフッ化物あるいはLi₃PO₄などのリン化合物を添加した電池A～Hの容量残存率は69%～76%と高くなっており、充電保存特性が優れていることが分かる。これは、LiFなどのフッ化物あるいはLi₃PO₄などのリン化合物を添加剤として電解液中に添加する

と、正極1あるいは負極2の表面に保護膜が形成され、この保護膜により電解液が直接正極1あるいは負極2と接触することがなくなり、結果として、リチウム二次電池を充電状態で保存しても電解液が分解されるのが防止されて、充電保存特性が向上したと考えられる。

【0030】6. 添加剤の検討(実施例9～23)

ついで、添加剤について検討した。ここでは、イミド系リチウム塩としてLiN(C₂F₅SO₂)₂を用いた電解液を使用し、この電解液に下記の表2に示す種々の添加剤(フッ化物としては、AgF、CoF₂、CoF₃、CuF、CuF₂、FeF₂、FeF₃、LiF(上記電池

B)、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 、 ZrF_4 を用い、リン化合物としては、 Li_3PO_4 （上記電池E）、 LiPO_3 を用いた）を添加した場合の容量残存率を上述と同様に求めると、下記の表2に示すような結果となった。なお、これらの添加剤の添加量は電解液に対して1質量%である。

【0031】なお、 AgF を添加した電解液を実施例9の電解液としこの電解液を用いた電池をB1とし、 CoF_2 を添加した電解液を実施例10の電解液としこの電解液を用いた電池をB2とし、 CoF_3 を添加した電解液を実施例11の電解液としこの電解液を用いた電池をB3とし、 CuF を添加した電解液を実施例12の電解液としこの電解液を用いた電池をB4とし、 CuF_2 を添加した電解液を実施例13の電解液としこの電解液を用いた電池をB5とし、 FeF_2 を添加した電解液を実施例14の電解液としこの電解液を用いた電池をB6とし、 FeF_3 を添加した電解液を実施例15の電解液と

しこの電解液を用いた電池をB7とした。

【0032】同様に、 MnF_2 を添加した電解液を実施例16の電解液としこの電解液を用いた電池をB8とし、 MnF_3 を添加した電解液を実施例17の電解液としこの電解液を用いた電池をB9とし、 SnF_2 を添加した電解液を実施例18の電解液としこの電解液を用いた電池をB10とし、 SnF_4 を添加した電解液を実施例19の電解液としこの電解液を用いた電池をB11とし、 TiF_3 を添加した電解液を実施例20の電解液としこの電解液を用いた電池をB12とし、 TiF_4 を添加した電解液を実施例21の電解液としこの電解液を用いた電池をB13とし、 ZrF_4 を添加した電解液を実施例22の電解液としこの電解液を用いた電池をB14とし、 LiPO_3 を添加した電解液を実施例23の電解液としこの電解液を用いた電池をE1とした。

【0033】

【表2】

電池 種類	溶 質 (溶媒 ; EC : DEC = 40 : 60)	添 加 剤 (1質量%)	容量残存 率 (%)
B1	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	AgF	72
B2	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	CoF_2	73
B3	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	CoF_3	74
B4	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	CuF	73
B5	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	CuF_2	75
B6	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	FeF_2	74
B7	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	FeF_3	71
B	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	LiF	76
B8	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	MnF_2	76
B9	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	MnF_3	78
B10	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	SnF_2	75
B11	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	SnF_4	73
B12	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	TiF_3	72
B13	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	TiF_4	70
B14	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	ZrF_4	73
E	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	Li_3PO_4	77
E1	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	LiPO_3	77
Y	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	なし	42

【0034】上記表2より明らかなように、イミド系リチウム塩を溶質とした電解液にフッ化物として AgF 、 CoF_2 、 CoF_3 、 CuF 、 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 LiF 、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 、 ZrF_4 を添加し、リン化合物として Li_3PO_4 、 LiPO_3 を添加した電解液を用いた電池B、B1～B14およびE、E1は、いずれも容量残存率が70%～78%と高くなっており、充電保存特性が優れていることが分かる。このことから、イミド系リチウム塩を溶質とした電解液に添加されるフッ化物は、 AgF 、 CoF_2 、 CoF_3 、 CuF 、 CuF_2 、 FeF_2 、

40 FeF_3 、 LiF 、 MnF_2 、 MnF_3 、 SnF_2 、 SnF_4 、 TiF_3 、 TiF_4 、 ZrF_4 から選択することが好ましく、リン化合物は、 Li_3PO_4 、 LiPO_3 から選択することが好ましいということができる。

【0035】7. 添加剤の混合についての検討（実施例24～29）

ついで、添加剤の混合について検討した。ここでは、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた電解液を使用し、この電解液に下記の表3に示すフッ化物とリン化合物、フッ化物同士およびリン化合物同士を混合して用い、容量残存率を上述と同様に求めると、

下記の表3に示すような結果となった。

【0036】なお、 LiF と Li_3PO_4 を1:1（質量比、以下同様である）に混合して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例24の電解液としこの電解液を用いた電池をIとした。また、 LiF と LiPO_3 を1:1に混合して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例25の電解液としこの電解液を用いた電池をJとした。また、 TiF_4 と Li_3PO_4 を1:1に混合して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例26の電解液としこの電解液を用いた電池をKとした。

【0037】また、 TiF_4 と LiPO_3 を1:1に混合

して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例27の電解液としこの電解液を用いた電池をLとした。また、 LiF と TiF_4 を1:1に混合して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例28の電解液としこの電解液を用いた電池をMとした。さらに、 Li_3PO_4 と LiPO_3 を1:1に混合して混合添加剤とし、この混合添加剤を電解液に対して1質量%添加した電解液を実施例29の電解液としこの電解液を用いた電池をNとした。

【0038】

【表3】

電池種類	溶媒 (EC:DEC=40:60)	添加剤 (1質量%)	容量残存率 (%)
I	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{LiF} + \text{Li}_3\text{PO}_4 (1:1)$	83
J	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{LiF} + \text{LiPO}_3 (1:1)$	81
K	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{TiF}_4 + \text{Li}_3\text{PO}_4 (1:1)$	82
L	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{TiF}_4 + \text{LiPO}_3 (1:1)$	82
M	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{LiF} + \text{TiF}_4 (1:1)$	74
N	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	$\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{LiPO}_3 (1:1)$	76
Y	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	なし	42

【0039】上記表3より明らかなように、フッ化物同士（実施例28）あるいはリン化合物同士（実施例29）からなる混合添加剤を添加した電池Mあるいは電池Nは、これらの添加剤を単独で用いた電池（表2参照）とほぼ同等の容量残存率であることが分かる。一方、フッ化物とリン化合物からなる混合添加剤（実施例24～27）を添加した電池I、J、K、Lは、これらの添加剤を単独で用いた電池（表2参照）よりも容量残存率が向上していることが分かる。このことから、イミド系リチウム塩を溶質とした電解液に添加されるフッ化物あるいはリン化合物からなる添加剤としては、混合添加剤とすることが好ましく、特に、フッ化物とリン化合物からなる混合添加剤とすることが好ましいといえる。

【0040】8. 添加剤の添加量の検討（実施例30～35）

ついで、添加剤の添加量について検討した。ここでは、イミド系リチウム塩として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いた電解液を使用し、フッ化物としての LiF とリン化合物としての Li_3PO_4 を1:1の割合で混合して混合

添加剤とし、この混合添加剤を下記の表4に示すような添加量だけ添加した電解液を用いた電池の容量残存率を上述と同様に求めると、下記の表4に示すような結果となった。

【0041】なお、この混合添加剤を電解液に対して0.001質量%添加した電解液を実施例30の電解液としこの電解液を用いた電池をOとした。また、0.01質量%添加した電解液を実施例31の電解液としこの電解液を用いた電池をPとし、0.1質量%添加した電解液を実施例32の電解液としこの電解液を用いた電池をQとした。さらに、この混合添加剤を電解液に対して2質量%添加した電解液を実施例33の電解液としこの電解液を用いた電池をRとし、5質量%添加した電解液を実施例34の電解液としこの電解液を用いた電池をSとし、10質量%添加した電解液を実施例35の電解液としこの電解液を用いた電池をTとした。なお、下記の表4には実施例24の電解液（混合添加剤の添加量が1質量%のもの）を用いた電池Iの容量残存率も示している。

【0042】

【表 4】

電池種類	溶質 (溶媒:EC:DEC=40:60)	添加剤の添加量 (質量%) LiF + Li ₃ PO ₄ (1:1)	容量残存率 (%)
O	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.001	71
P	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.01	81
Q	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	0.1	82
I	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	1	83
R	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	2	83
S	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	5	81
T	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	10	72

【0043】上記表4より明らかなように、LiFとLi₃PO₄からなる混合添加剤の添加量が少なすぎても多すぎても効果的な添加効果が得られないため、混合添加剤の添加量は、電解液に対して0.001～10質量%となるように添加することが望ましく、特に、0.01～5質量%となるように添加することが好ましい。これは、添加量が少なすぎると添加剤の被膜が正極あるいは負極表面に均一に形成されにくく、また、添加量が多すぎると被膜が厚くなりすぎて抵抗が大きくなるためと考えられる。

【0044】このことは、LiFとLi₃PO₄からなる混合添加剤のみに限らず、他の混合添加剤を用いても、フッ化物あるいはリン化合物同士の混合添加剤、またはそれらを単独で用いてもほぼ同様な傾向が認められた。したがって、フッ化物、リン化合物、これら同士の混合添加剤、あるいはフッ化物とリン化合物との混合添加剤の添加量は、電解液に対して0.001～10質量%となるように添加することが望ましく、特に、0.01～5質量%となるように添加することが好ましい。

【0045】9. ポリマー電解質についての検討 (実施例36～37)

20 ついで、電解液をポリマー材料でゲル化してポリマー電解質とした場合の添加剤の影響について検討した。ここでは、イミド系リチウム塩としてLiN (C₂F₅SO₂)₂を使用し、フッ化物としてのLiFとリン化合物としてのLi₃PO₄を1:1の割合で混合した混合添加剤を用いた。そして、まず、極板上にキャストでポリマー膜 (ポリエチレンオキシド (PEO) あるいはポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等) を形成し、その後、電解液を添加してゲル化させた。これらの電池の容量残存率を上述と同様に求めると、下記の表5に示すような結果となった。

30 【0046】なお、ポリマー材料 (分子量が20万のもの) としてのポリエチレンオキシド (PEO) を添加してポリマー電解質としたものを実施例36の電解質とし、これを用いた電池をUとした。また、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を添加してポリマー電解質としたものを実施例37の電解質とし、これを用いた電池をVとした。なお、下記の表5には実施例24の電解液を用いた電池Iの容量残存率も示している。

【0047】

【表 5】

電池種類	溶質 (溶媒:EC:DEC=40:60)	添加剤 (1質量%)	ポリマー	容量残存率 (%)
U	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	LiF+Li ₃ PO ₄ (1:1)	PEO	89
V	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	LiF+Li ₃ PO ₄ (1:1)	PVdF	88
I	LiN (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	LiF+Li ₃ PO ₄ (1:1)	なし	83

【0048】上記表5より明らかなように、ポリエチレンオキシド (PEO) あるいはポリフッ化ビニリデン

50 (PVdF) などの分子量が20万のポリマー材料を添加したポリマー電解質にLiFとLi₃PO₄からなる混

合添加剤が添加されていると、容量残存率、即ち、充電保存特性が向上することがわかる。このことは、 LiF と Li_3PO_4 からなる混合添加剤のみに限らず、他の混合添加剤を用いても、フッ化物あるいはリン化合物同士の混合添加剤、またはそれらを単独で用いてもほぼ同様な傾向が認められた。これらの結果からすると、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなるイミド系リチウム塩が添加された電解質に、フッ化物、リン化合物あるいはこれらを混合したものを添加した場合には、ポリマー電解質として用いると特に充電保存特性が向上するといえることができる。

【0049】以上に詳述したように、イミド系リチウム塩あるいはメチド系リチウム塩の少なくとも一方が溶質として用いられた電解質に、フッ化物あるいはリン化合物

物からなる添加剤の少なくとも一方が添加されていると、これらの添加剤が正極あるいは負極の表面に保護膜を形成する。この保護膜は電解質が直接、正極あるいは負極と接触することが防止するように作用するため、充電状態で保存しても電解質が分解されるのを防止でき、充電保存性が向上する。この結果、充電保存特性の優れ、信頼性の高いリチウム二次電池を提供できるようになる。

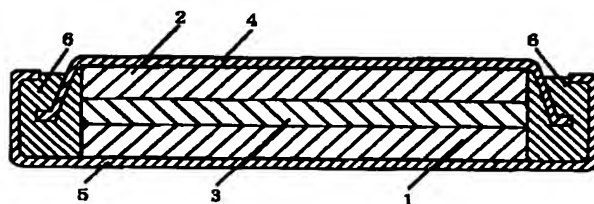
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態のリチウム二次電池の断面を示す図である。

【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…負極缶、5…正極缶、6…絶縁パッキング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK03 AL07 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ03 BJ16 EJ11
EJ12 HJ01 HJ02